

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-059118

(43)Date of publication of application : 26.02.2002

(51)Int.Cl.

B09B 3/00
 B01J 3/00
 B01J 3/02
 B01J 3/03
 C10L 3/06
 C13K 13/00

(21)Application number : 2000-251953

(71)Applicant : HAYASHI NOBUYUKI
MIZOTA CORP

(22)Date of filing : 23.08.2000

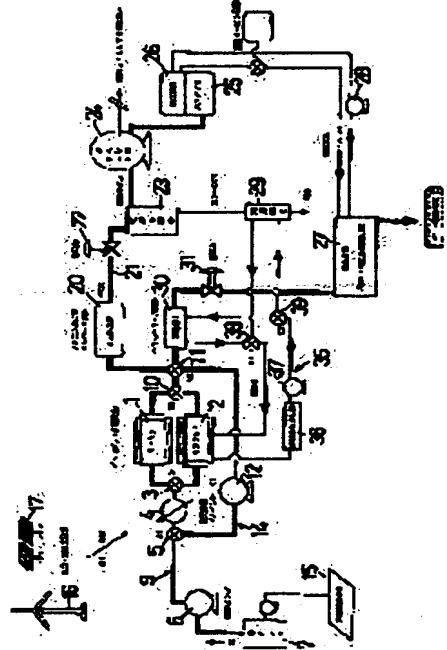
(72)Inventor : HAYASHI NOBUYUKI
DOI KENICHI

(54) METHOD OF PRESSURE HYDROTHERMALLY DECOMPOSING PLANT BASED BIOMASS AND SYSTEM THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To decompose plant based biomass into various products for each purpose rapidly and efficiently only with the control of the temperature and the pressure of pressurized hot water.

SOLUTION: The pulverized plant based biomass is charged into a reactor 1 and the reactor 1 is closed. Water from a water tank 7 is pressurized by a high pressure pump 6 and heated by a heat exchange 4, which is a heater. The heated pressurized hot water decomposes the plant based biomass in the reactor 1, flows out and is passed through a raw material switching sequential valve 10 and sequential switching valve 11 and flows from the sequential switching valve 11 to a high pressure pump 12. The temperature of the pressurized hot water is controlled to 140–230° C, preferably 160–220° C and a hemicellulose component is fractionated at this temperature. The decomposition of a cellulose component is started at $\geq 230^{\circ}$ C. The extraction time, which is different with the kinds of the plant, can be several minutes to about 1 hour. A water soluble liquid consisting essentially of a monosaccharide such as xylose and an oligosaccharide composed of 2–20 bonded xylose units is obtained. The cellulose is gasified by a catalyst.



English abstract
of Document 15)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-59118

(P2002-59118A)

(43)公開日 平成14年2月26日 (2002.2.26)

(51)Int.Cl.⁷
B 0 9 B 3/00
Z A B
3 0 2
B 0 1 J 3/00
3/02

識別記号

F I
B 0 9 B 3/00
B 0 1 J 3/00
3/02
3/03

テーマコード(参考)

3 0 2 G 4 D 0 0 4
A
A
E
A

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-251953(P2000-251953)

(22)出願日 平成12年8月23日 (2000.8.23)

(71)出願人 500395303
林 信行
福岡県久留米市長門石2丁目2-61-906
000168193
株式会社ミゾタ
佐賀県佐賀市伊勢町15番1号
(72)発明者 林 信行
福岡県久留米市長門石2丁目2-61-906
(72)発明者 土井 研一
佐賀県佐賀市伊勢町15番地1号 株式会社
ミゾタ内
(74)代理人 100093687
弁理士 富崎 元成 (外2名)

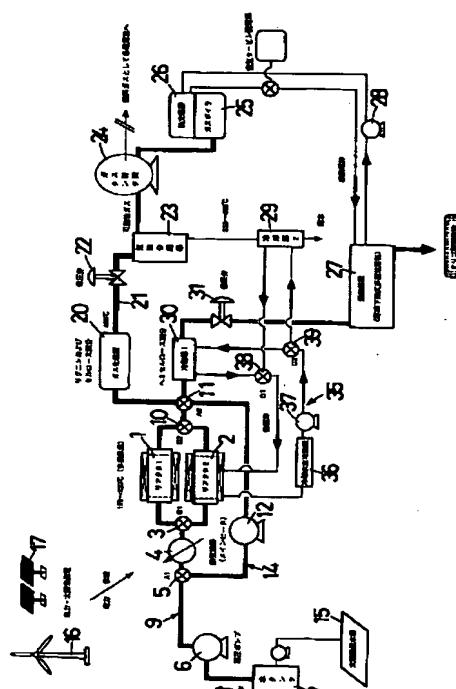
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 植物系バイオマスの加圧熱水分解方法とそのシステム

(57)【要約】

【課題】加圧热水の温度と圧力の制御のみで植物系バイオマスから高速かつ効率良く各種生成物を目的別に分解する。

【解決手段】粉碎された植物系バイオマスをリアクタ1に装入し閉じる。水タンク7から高圧ポンプ6で水を加圧し、ヒーターである熱交換器4で加熱される。加熱された加圧热水は、リアクタ1内の植物系バイオマスを分解して流出し、原料切換運動弁10、及び運動切替弁11に流れ、運動切替弁11から高圧ポンプ12に流れ。加圧热水温度は140~230°C、好ましくは160~220°Cとしこの温度でヘミセルロースを分画する。230°C以上ではセルロース成分の分解が始まる。抽出時間は植物の種類によって異なるが、数分から1時間程度で良い。この操作によってキシロース等の単糖類、及びキシロースが2~20個ほど結合したオリゴ糖を主体とする水溶性液体を得る。セルロースは、触媒でガス化する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】細片された植物系バイオマスを140～230℃で飽和蒸気圧以上に加圧した加圧熱水で所定時間加水分解し、前記植物系バイオマスからヘミセルロースを分解抽出し、前記ヘミセルロースを抽出した後、前記植物系バイオマスを前記ヘミセルロースの分解温度以上に加熱して加圧熱水で加水分解し、前記植物系バイオマスからセルロースを分解抽出し、前記セルロースを触媒により分解してガス化することを特徴とする植物系バイオマスの加圧熱水分解方法。

【請求項2】請求項1に記載において、前記ヘミセルロースを抽出する前記加圧熱水の温度が160～220℃であることを特徴とする植物系バイオマスの加圧熱水分解方法。

【請求項3】請求項1又は2に記載において、前記ガスは、メタン、水素、二酸化炭素、一酸化炭素を含むものであることを特徴とする植物系バイオマスの加圧熱水分解方法。

【請求項4】請求項1又は2において、前記ヘミセルロースからオリゴ糖類を分解抽出することを特徴とする植物系バイオマスの加圧熱水分解方法。

【請求項5】植物系バイオマスを装入するためのリアクタと、前記リアクタに加熱、加圧された加圧熱水を供給するための加圧熱水供給回路と、前記リアクタに供給された加圧熱水を設定温度で循環させるための加圧熱水循環回路と、前記リアクタ内で分解されたヘミセルロース画分を冷却して取り出す第1冷却器と、前記リアクタ内で分解されたセルロース分をガス化するためのガス化装置と、前記ガス化された気液一体の加圧熱水を気体と液体に分離する気液分離器とからなる植物系バイオマスの加圧熱水分解システム。

【請求項6】植物系バイオマスを装入するためのリアクタと、前記リアクタに加熱、加圧された加圧熱水を供給するための加圧熱水供給回路と、前記リアクタ内で分解されたヘミセルロース画分を冷却して取り出す第1冷却器と、前記リアクタ内で分解されたセルロース分をガス化するためのガス化装置と、前記ガス化された気液一体の加圧熱水を気体と液体に分離する気液分離器とからなる植物系バイオマスの加圧熱水分解システム。

【請求項7】請求項5又は6において、前記気液分離器から分離された可燃性ガスを貯蔵するタンクと、前記気液分離器から分離された加圧熱水を冷却する第2

冷却器とからなることを特徴とする植物系バイオマスの加圧熱水分解システム。

【請求項8】請求項5又は6において、前記冷却器から出た前記ヘミセルロース画分を濃縮する濃縮装置とからなることを特徴とする植物系バイオマスの加圧熱水分解システム。

【請求項9】請求項5又は6において、前記第1冷却器と前記第2冷却器の熱を回収して、前記リアクタに戻すための冷却回路とからなることを特徴とする植物系バイオマスの加圧熱水分解システム。

【請求項10】請求項5又は6において、前記リアクタは、並列して2台以上配置されていることを特徴とする植物系バイオマスの加圧熱水分解システム。

【請求項11】請求項5又は6において、前記リアクタは、割出し可能な回転式に2台以上配置されていることを特徴とする植物系バイオマスの加圧熱水分解システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、加圧熱水処理法により糖、燃料ガス等を生成する植物系バイオマスの加圧熱水分解方法とそのシステムに関する。更に詳しくは、植物系バイオマスから水の温度と圧力の制御のみで、単糖類、オリゴ糖等の小糖類、燃料ガス等を製造する方法とそのシステムに関する。

【0002】

【従来の技術】植物系バイオマスは、セルロース、ヘミセルロース、及びリグニン等よりなる天然の高分子である。このセルロースは植物系バイオマスの細胞壁および繊維の主要成分で、地球上最多の炭水化物と言われているもので、グルコースが結合して生じた鎖状高分子化合物である。ヘミセルロースは、セルロースとともに植物の細胞壁、及び細胞間層を構成する多糖類である。

【0003】この植物系バイオマスを酸やアルカリによる化学的前処理、蒸煮や爆破による物理的前処理を施してキシランを濃縮した試料、あるいは元々キシランの含有の多いトウモロコシ芯部等の原料に対し、キシラナーゼ等の酵素を作用させることによりキシロオリゴ糖を製造している。しかしこれらの方法では前処理のために回収不可能な多量のエネルギーを要することや、酵素分解に時間を要し、生成物によるフィードバック阻害のために低濃度キシロオリゴ糖液しか得られず、その後の濃縮にコストとエネルギーを要するなど工業的には効率良い製造法とはいえない。

【0004】セルロース粉末を、200～300℃に加熱された加圧熱水と接触させて加水分解して水溶性オリゴ糖類を製造する方法も提案されている（特開平10-327900号公報）。これを発展させて、250℃付近の加圧熱水（飽和蒸気圧以上に加圧して液体状態を保

った加圧熱水)のイオン積が室温の水の1000倍以上に上昇することに着目し、この加圧熱水を用いて植物系バイオマスを加水分解しながらそれを構成する成分を順次回収する方法が提案されている(九工研ニュース、1999.10, Vol. 7 No. 3)。

【0005】加圧熱水温度を少しづつ上げていくと、最初にタンニン、リグニン系の第1グループが流出し、次に140~150℃以上でヘミセルロース系の第2グループが流出し、更に約230℃を越えてセルロース系の第3グループが流出するという報告がされている。即ち、加圧熱水の温度によりイタジイ等の植物系バイオマスを分解し各グループの成分を抽出する方法である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上述のような技術背景のもとになされたものであり、下記目的を達成する。本発明の目的は、加圧熱水の温度と圧力の制御のみで植物系バイオマスから高速かつ効率良く各種生成物を目的別に分解できる植物系バイオマスの加圧熱水分解方法とそのシステムを提供することにある。

【0007】本発明の他の目的は、植物系バイオマスから単糖類、オリゴ糖等の糖類を製造するための植物系バイオマスの加圧熱水分解方法とそのシステムを提供することにある。本発明の更に他の目的は、植物系バイオマスから燃料ガスを生成できる植物系バイオマスの加圧熱水分解方法とそのシステムを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記目的を達成するため、次の手段を探る。本発明の植物系バイオマスの加圧熱水分解方法は、細片された植物系バイオマスを140~230℃で飽和蒸気圧以上に加圧した加圧熱水で所定時間加水分解し、前記植物系バイオマスからヘミセルロースを分解抽出し、前記ヘミセルロースを抽出した後、前記植物系バイオマスを前記ヘミセルロースの分解温度以上に加熱して加圧熱水で加水分解し、前記植物系バイオマスからセルロースを分解抽出し、前記セルロースを触媒により分解してガス化するものである。

【0009】前記植物系バイオマスは、シイ等の広葉樹、竹、スギ等の針葉樹、ケナフ、家具の廃材、稻わら、麦わら、粉殻等の有機物であれば原則として如何なるものであっても良い。前記ヘミセルロースを抽出する前記加圧熱水の温度が、160~220℃であるとより好ましい。前記ヘミセルロースの抽出時間は、植物系バイオマスの原料の種類によって異なるが数分から1時間程度である。前記セルロースを分解して製造する前記ガスは、メタン、水素、二酸化炭素、一酸化炭素を含むものである。

【0010】前記触媒は、ニッケル系のものが望ましく、380~420℃に加熱された雰囲気中でニッケル系触媒により分解すると良い。多糖類である前記ヘミセルロースからオリゴ糖を抽出すると良い。ただし、分解

時の温度は、メタンガスを主成分として得る場合には380~420℃に、水素ガスを主成分として得る場合には320~360℃に加熱するものが望ましい。

【0011】本発明の第1の植物系バイオマスの加圧熱水分解システムは、植物系バイオマスを装入するためのリアクタと、前記リアクタに加熱、加圧された加圧熱水を供給するための加圧熱水供給回路と、前記リアクタに供給された加圧熱水を設定温度で循環させるための加圧熱水循環回路と、前記リアクタ内で分解されたヘミセルロース画分を冷却して取り出す第1冷却器と、前記リアクタ内で分解されたセルロース分をガス化するためのガス化装置と、前記ガス化された気液一体の加圧熱水を気体と液体に分離する気液分離器とからなる。

【0012】本発明の第2の植物系バイオマスの加圧熱水分解システムは、植物系バイオマスを装入するためのリアクタと、前記リアクタに加熱、加圧された加圧熱水を供給するための加圧熱水供給回路と、前記リアクタ内で分解されたヘミセルロース画分を冷却して取り出す第1冷却器と、前記リアクタ内で分解されたセルロース分をガス化するためのガス化装置と、前記ガス化された気液一体の加圧熱水を気体と液体に分離する気液分離器とからなる。

【0013】前記第1又は2の植物系バイオマスの加圧熱水分解システムは、前記気液分離器から分離された可燃性ガスを貯蔵するタンクと、前記気液分離器から分離された加圧熱水を冷却する第2冷却器とからなると良い。また、前記冷却器から出た前記ヘミセルロース画分を濃縮する濃縮装置とからなるものでも良い。更に、前記リアクタの両側には、透孔である空隙を備えた焼結合金製のフタをすると良い。

【0014】更に、前記第1冷却器と前記第2冷却器の熱を回収して、前記リアクタに戻すための冷却回路とからなる物でも良い。更に、前記リアクタは、並列して2台以上配置されていると効率的な運転が可能である。前記リアクタは、割出し可能な回転式に2台以上配置されているものでも効率的な運転が可能になる。

【0015】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態を説明する。図1は、本発明の植物系バイオマスの加圧熱水分解システムの概要を示すものである。リアクタ1及び2は、細片に破碎、又は切断された植物系バイオマスを装入して分解する加熱、加圧する反応器である。植物系バイオマスは、広葉樹(例えはシイ)、竹、針葉樹(例えはスギ)、ケナフ、家具の廃材、稻わら、麦わら、粉殻等の有機物であれば原則として如何なるものであっても良い。

【0016】細片方法は、如何なる方法であっても良いが、好ましくは可能な限りエネルギーを消費しないものが望ましい。このサイズは、数cm以下で、好ましくは100μ程度以下の粉末が望ましい。リアクタ1は、飽和

蒸気圧以上の圧力と加熱に耐えうる圧力容器である。リアクタ1の両側には、透孔である空隙を備えた焼結合金製のフタがされている。透孔の空隙を備えた焼結合金製のフタがされている。本例では、約5μmの透孔を備えた蓋(図中の波線)である。従って、約5μm以上の径を備えた固体物は、この蓋を通過することはない。リアクタ1と同様にリアクタ2も並列して配置され、リアクタ2もリアクタ1と同様の構造である。

【0017】リアクタ1及びリアクタ2には、交互に植物系バイオマスがバッチ式に投入されるので、連続処理が可能である。リアクタ1及びリアクタ2には、配管を通して加圧熱水が供給される。この加圧熱水(飽和蒸気圧以上に加圧して液体状態を保った加圧熱水)は、水タンク7から高圧ポンプ6により加圧され、連動切替弁5、熱交換器(メインヒータ)4により加熱された後、原料切換連動弁3を介してリアクタ1又はリアクタ2に供給される。

【0018】即ち、水タンク7、高圧ポンプ6及び熱交換器4は、加圧熱水を供給するための加圧熱水供給回路9を構成する。熱交換器4は、電熱線(図示せず)により水を加熱して所望の温度にするものであり、加圧熱水の温度は制御され加熱される。リアクタ1及びリアクタ2を出た配管は、原料切換連動弁10に接続されている。原料切換連動弁3と原料切換連動弁10は、リアクタ1及びリアクタ2を交互に作動させるために連動して駆動される制御弁である。原料切換連動弁10は、連動切替弁11に接続されており、連動切替弁11は3方向に切り替え可能な電磁制御弁である。

【0019】連動切替弁5と連動切替弁11とは、連動して同時に切り替えが可能な電磁制御弁である。リアクタ1又はリアクタ2から排出され加圧熱水は、連動切替弁11を介して高圧ポンプ12により駆動され、連動切替弁5に戻されて再利用される。即ち、リアクタ1、原料切換連動弁10、連動切替弁11、高圧ポンプ12、連動切替弁5、熱交換器4及び原料切換連動弁3を循環し、加圧熱水循環回路14を構成する。

【0020】水タンク7の水は、太陽熱温水器15により加熱されたものを使用すると熱効率はより改善される。熱交換器4に供給される電力は、風力発電機16、及び太陽電池17により発電された電力を用いると自然エネルギーの利用という観点から好ましい。連動切替弁11は、配管19によりガス化装置20に接続されている。ガス化装置20は、ニッケル触媒によりリアクタ1又はリアクタ2から出てきた成分をメタン、水素、一酸化炭素、二酸化炭素等を含んだ気液一体のガスに分解するものである。

【0021】ガスは、配管21、保圧弁22を介して気液分離器23に接続されている。保圧弁22は、気液ガスを気液分離器23に送るとき、一定圧力以下では開かない圧力制御弁である。気液分離器23は、保圧弁22

を通して通過した気液ガスを燃料ガスと液体に分離するためのものである。分離された気体は、燃料ガスとしてガス貯蔵タンク24に貯蔵される。

【0022】ガス貯蔵タンク24の燃料ガスは各種の燃料、原料として使用される。気液ガスの中の液体は、冷却器29に送られる。冷却器29は、加熱液体を熱媒体で冷却するための熱交換器である。ガス貯蔵タンク24の燃料ガスの一部は、ガスボイラ25で燃焼させて水等の加熱媒体を加熱する。ガスボイラ25により加熱された加熱媒体は、熱交換器26を介して熱を受け取る。加熱媒体は、濃縮装置27との間でポンプ28により強制的に循環される。

【0023】濃縮装置27は、目的とするものを濃縮できれば如何なる原理のものでも良いが、オリゴ糖糖を濃縮するものとしては食品の濃縮で使用されている薄膜下降式多重効用缶の方式のものが良い。気液分離器23で気液分離された高温液体は、350℃～400℃の温度を保っているのでそのまま廃液として捨てるのはエネルギー的に無駄であるから、熱エネルギーは回収が望ましい。

【0024】このために高温液体は、熱交換器である冷却器29に流される。冷却器29は、高温液体から熱を回収した後に廃液として排出する。この廃液は、有機物が分解したものであり、かつ水以外のものを含むものではないのでそのまま環境に放出したとしても環境を汚染することはない。

【0025】一方、加圧熱水温度は140～230℃で画分されるヘミセルロース画分は、連動切替弁11から冷却器30に流れる。冷却器30で冷却されたヘミセルロース画分は、設定圧力以上でしか作動しない保圧弁31に流れる。保圧弁31を通過したヘミセルロース画分は、単糖、オリゴ糖を含むものであり濃縮装置27に流れ所定の濃度に濃縮される。

【0026】冷却器30と冷却器29は、冷却回路35により熱媒体が供給されて冷却される。冷却回路35の熱媒体は、冷却水空冷装置36、リアクタ1、リアクタ2、冷却器30、及び冷却器29の間を配管で接続されている。冷却回路35の熱媒体の流れは、ポンプ37で制御されて流れる。冷却水空冷装置36は、熱媒体と外気温との差温で冷却するものである。なお、リアクタ1とリアクタ2への熱媒体の流れは、選択的に何れか一方のみ熱媒体が流れるように制御弁(図示せず)が配置されている。

【0027】冷却器30及び冷却器29への熱媒体の流れは、選択的に何れか一方のみ熱媒体が流れるように連動弁38及び連動弁39が配置されている。連動弁38及び連動弁39は、オリゴ糖製造時には、冷却器30に冷却回路35の熱媒体が流されてヘミセルロース画分を冷却し液体にし、燃料ガス製造時には、冷却器29に熱媒体が流されて気液分離器23から加圧熱水を冷却す

る。以上のような、植物系バイオマスの加圧熱水分解システムは、以下のような作動する。

【0028】[オリゴ糖製造時] 破碎機で小麦フスマ、シイ、竹、ケナフ等の植物系バイオマスを細片に粉碎し原料を得る。粉碎された植物系バイオマスをリアクタ1に装入し閉じる。運動切替弁5、及び原料切換運動弁3を開いて、水タンク7から高圧ポンプ6で水を加圧し、リアクタ1に送る。加圧された水はヒーターである熱交換器4で加熱される。加熱された加圧热水は、リアクタ1を出て原料切換運動弁10、及び運動切替弁11に流れ、この運動切替弁11から高圧ポンプ12に流れ。即ち、加圧热水は、加圧热水循環回路14を循環する。

【0029】この時の加圧热水温度は140～230℃とするが、230℃以上ではセルロース成分の分解が始まり、キシロオリゴ糖の純度が低下するため、好ましくは160～220℃が適切である。高圧ポンプ6の圧力は、加圧热水の飽和蒸気圧以上を必要とする。抽出時間はバイオマスの種類によって異なるので、原料毎に最適時間とするが、通常数分から数十分程度で良い。この操作によってキシロース等の单糖類、及びキシロースが2～20個ほど結合したオリゴ糖を主体とする水溶性液体を得る。

【0030】この温度で加圧热水の循環をヘミセルロース分解物（ヘミセルロース由来のオリゴ糖）がほぼ抽出し終えるまで行う。ヘミセルロース由来のオリゴ糖の抽出終了後、運動切替弁11を開き冷却器30に流す。冷却器30に冷却回路35から熱媒体が流されて主な成分であるヘミセルロース画分を冷却し液体にし、ヘミセルロース由来のオリゴ糖を含んだ加圧热水を冷却する。ただし、このときの冷却回路35の予熱は、リアクタ2の予熱に使用する。

【0031】[ガス製造時] オリゴ糖の抽出が終了すると、運動切替弁11を切り替えて加圧热水をガス化装置20に誘導する。このときの温度は、200℃以上に加熱し、好ましくは230℃以上に加熱する。約230℃以上でセルロース成分の分解が始まる。この分解が始まると、運動切替弁11が切り替えられリアクタ1内のセルロースは、ガス化装置20に流れる。

【0032】ガス化装置20は、加熱機構を有しており、このリアクタ（図示せず）内の温度をメタンガスを主成分として得る場合には380～420℃に、水素ガスを主成分として得る場合には320～360℃に加熱する。この温度に加熱されたニッケル触媒により、リアクタ1又はリアクタ2から出てきた成分をメタン、水素、二酸化炭素、一酸化炭素等を含んだ気液一体のガスに分解する。気液一体のガスは配管21から、設定圧以上になると保圧弁22が開き気液分離器23に流れる。気液分離器23は、気液ガスを燃料ガスと液体に分離する。分離された気体は、燃料ガスとしてガス貯蔵タンク24に貯蔵される。

【0033】ガス貯蔵タンク24の燃料ガスは各種の燃料、原料として使用される。気液ガスの中の液体は、冷却器29に送られる。冷却器29は、加熱液体を熱媒体で冷却するための熱交換器である。ガス貯蔵タンク24の燃料ガスの一部は、ガスボイラ25で燃焼させて水等の加熱媒体を加熱する。ガスボイラ25により加熱された加熱媒体は、熱交換器26を介して熱を受け取る。燃料ガスは、直接的にガスタービンの発電用、燃料電池の燃料、ガスボイラ25の燃料用としても良い。更に、ガスボイラ25の蒸気で蒸気タービンを駆動して発電機を回し、発電しこのシステムの電源とても良い。

【0034】(実験例) 以上説明した原理とシステムを確認するために、図2の概念図に示したような加圧热水流通式反応実験装置で実験を行った。高圧ポンプ6は、水タンク（図示せず）から水を加圧してヒータである熱交換器4を通してリアクタ1に送る。リアクタ1は、この内部に植物系のバイオマスを入れて、加圧热水で分解するものである。リアクタ1には、透孔である空隙を備えた焼結合金製のフタがされている。本実験例では、約5μmの透孔を備えた蓋（図中の波線）である。従つて、約5μm以上の径を備えた固形物は、この蓋を通過することはない。

【0035】リアクタ1から出た加圧热水は、冷却器45に入り冷却される。冷却器45の出口には、設定圧以上でなければ作動しない保圧器46が接続されている。保圧器46からは、加圧热水により分解された生成物が吐出される。この生成物を分析したものが以下に示すデータである。

【0036】図3は、ケナフを分解したときの生成物収率と加圧热水温度の関係を示すものである。横軸は、各加圧热水温度で5分毎に取り出された生成物の試料番号であり、縦軸はその収率（wt%）と加圧热水温度（℃）を示す。収率は、リアクタ1に投入されたケナフが分解された重量をパーセント比で示した値である。加圧热水の温度が130℃になるように昇温（約5℃/min）させた後、更に200℃になるように昇温（約5℃/min）させた後、更に300℃まで昇温（約5℃/min）させて加圧热水温度を上げるという3段階昇温で加熱した。

【0037】灰分、蛋白及び易溶化リグニンと推定される第1グループが190℃で抽出（流出）が完了した。加圧热水温度が190℃～200℃になると第2グループ（No.4）の流出が開始する。更に昇温すると、200℃以上から第3グループが流出を開始した。第1グループ、第2グループ、及び第3グループの流出物をイオンクロマトグラムで解析したところ、第1グループはタンニン、リグニン、蛋白質等と推定されるものであった。第2グループは、ヘミセルロース由来の单糖類、及びオリゴ糖類を検出した。

【0038】更に、第3グループは、セルロース系と推

定されるものであった。図4は、第2グループをイオンクロマトグラムで分析したものであり、この第2グループが主に単糖類、オリゴ糖類であることを示すものである。ケナフは、第1グループの流出物が少なく、またヘミセルロースの分画がシャープであり原料として有望である。図4からケナフ分解物がオリゴ糖の生産に有望であることが伺える。ケナフ分解物の積算収率は、90%であった。なお、ケナフ分解物中には、キシロース(X1)、キシロビオース(X2)、及びキシロオリゴ糖(X3~)が多量に含まれている。

【0039】同様の実験手法で稻わらについても行った。図5は、稻わらの生成物収率、加圧熱水温度、及び通水時間の関係を示すものである。稻わらの溶出液は粘性が強く扱いにくい特徴がある。椎(シイ)とあまり変わらない結果であったが、シリカが多くオリゴ糖抽出には原料としては更なる検討が必要である。図6は、小麦フスマの生成物収率、加圧熱水温度、及び通水時間の関係を示すものである。

【0040】ただし、小麦フスマの昇温は、200℃までとしたが、分解物の積算収率は50%であった。ただし、残渣物はガス化が可能なものである。小麦フスマは、ヘミセルロースが多く、高収率が望めるが、リアクタ1の蓋にフスマに約10%含まれる澱粉が詰まるのでこれを予め取り除く必要がある。また、アミラーゼ等による前処理を行えば、グルコースを得ることも可能であり、原料として適当であると判断される。

【0041】図7は、麦わらの生成物収率、加圧熱水温度、及び通水時間の関係を示すものである。麦わらの昇温は、200℃までとしたが、分解物の積算収率は50%であった。ただし、残差物はガス化する予定である。ヘミセルロースの画分がシャープなので原料として適当である。図8は、スギ(針葉樹)の生成物収率、加熱熱水温度、及び通水時間の関係を示すものである。スギは、シイ(広葉樹)に比べ収率がやや劣るが、ヘミセルロース、セルロースの画分はシャープで分画しやすい。残渣は、難溶性リグニンと推定される。

【0042】(その他の実験)前記実施の形態では、ヘミセルロースはオリゴ糖として回収するものであったが、前述したニッケル触媒で燃料ガスとしても良い。

【0043】[他の加圧熱水分解システム40]図9は、本発明の植物系バイオマスの他の加圧熱水分解システムの概要を示すものである。前述した実施の形態の加圧熱水分解システムでは、オリゴ糖の製造時には、リアクタ1、原料切換運動弁10、運動切替弁11、高圧ポンプ12、運動切替弁5、熱交換器4及び原料切換運動弁3を循環し、加圧熱水循環回路14を構成するものであった。

【0044】しかしながら、この加圧熱水循環回路14は必ずしも必要ではない。図9に示す加圧熱水分解システム40は、加圧熱水循環回路14を備えていないもの

であり、他の構成は前述したシステムと異なる点はないが運転方法は異なる。加圧熱水分解システム40のオリゴ糖製造時には、ヘミセルロースの分解が充分に進むようになるまで低流速で、原料によって異なるが本例では概ね150℃で5分間程度通水する。

【0045】次に、流量を上げて2次分解を防ぎつつ、可溶化ヘミセルロースを抽出する。この抽出中は、エネルギー損失を防ぐために冷却器30で熱を回収し、この熱でリアクタ2を予熱する。この加圧熱水分解システム40のガス製造時には、熱水温度を200℃以上に昇温し、運動切替弁11を切り替えてリアクタ1内のセルロースをガス化装置20に誘導する。

【0046】ガス化装置20は、前述したものと同様にニッケル触媒により、リアクタ1又はリアクタ2から出てきた成分をメタン、水素、二酸化炭素、一酸化炭素等を含んだ気液一体のガスに分解し、燃料ガスとしてガス貯蔵タンク24に貯蔵される。このガス製造時は、前述したシステムと同一のフローである。

【0047】また、前述したリアクタ1及び2は、並列式に配置したものであった。しかしながら、これを割出し可能な回転式とこれを順次割出し旋回させて使用し、他方では空になったものに新規な材料を充填するものであっても良い。

【0048】

【発明の効果】以上詳記したように、本発明の植物系バイオマスの加圧熱水分解方法とそのシステムは、加圧熱水の温度と圧力の制御のみで植物系バイオマスから高速かつ効率良く各種生成物を目的別に分解できる。特に、ヘミセルロース由来のオリゴ糖等の糖類の製造と、セルロースから触媒により燃料ガスを生成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の植物系バイオマスの加圧熱水分解システムの概要を示すものである。

【図2】図2は、加圧熱水流通式反応実験装置の概念図である。

【図3】図3は、ケナフの茎の生成物収率と加圧熱水温度の関係を示すものである。

【図4】図4は、ケナフの各分解物のイオンクロマトグラムを示す図である。

【図5】図5は、稻わらの生成物収率と加圧熱水温度の関係を示すものである。

【図6】図6は、小麦フスマの生成物収率と加圧熱水温度の関係を示すものである。

【図7】図7は、麦わらの生成物収率と加圧熱水温度の関係を示すものである。

【図8】図8は、スギ(針葉樹)の生成物収率、加熱熱水温度、及び通水時間の関係を示すものである。

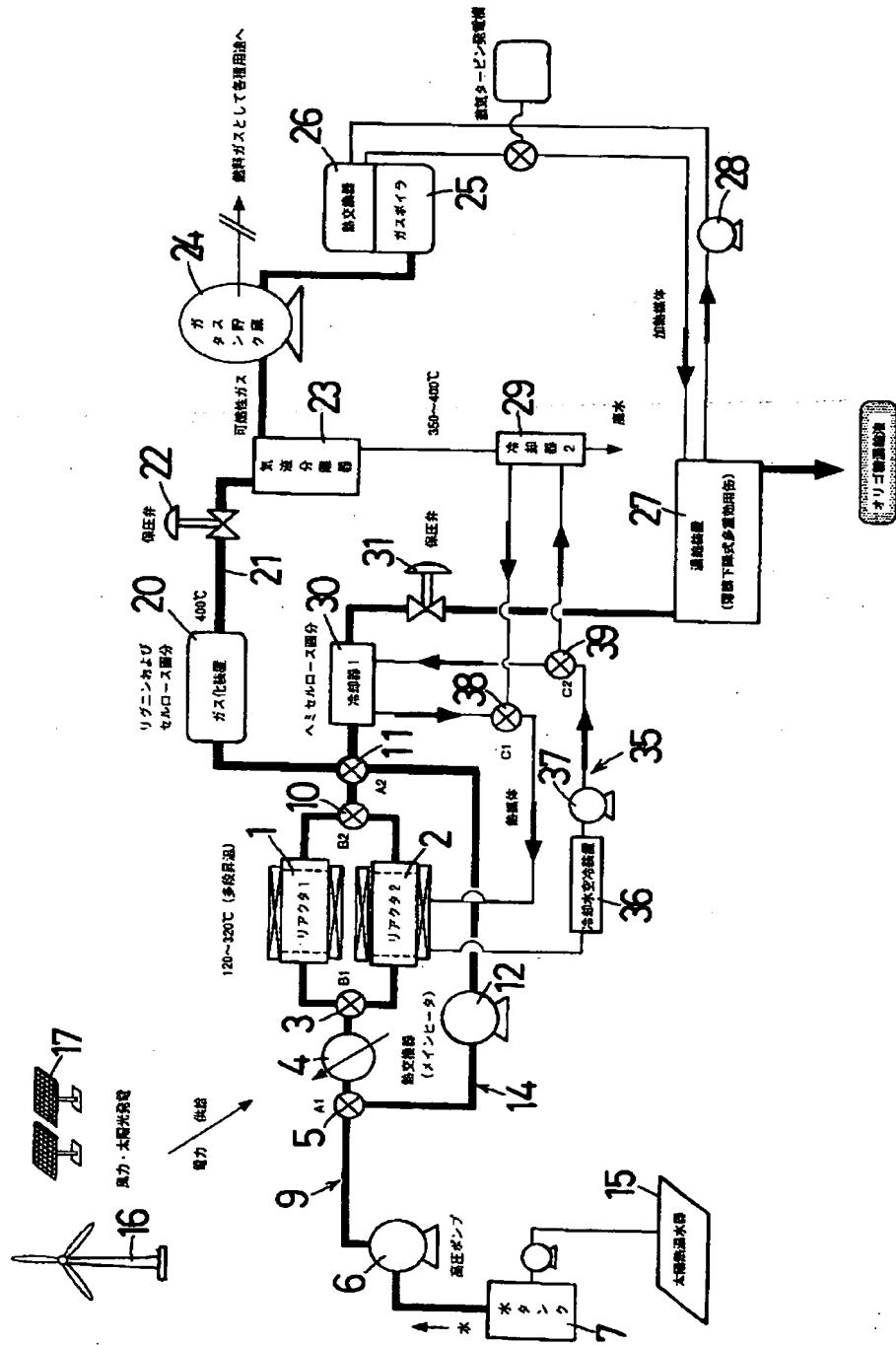
【図9】図9は、本発明の植物系バイオマスの他の加圧熱水分解システムの概要を示すものである。

【符号の説明】

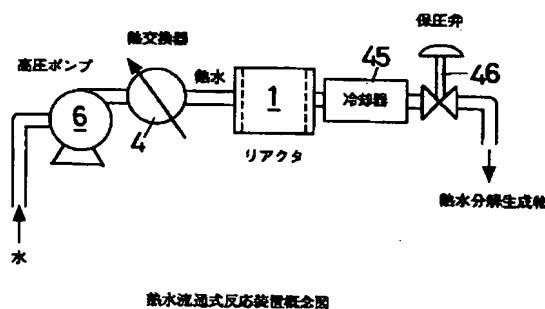
- 1 …リアクタ
- 2 …リアクタ
- 3 …原料切換連動弁
- 4 …熱交換器（メインヒータ）
- 5 …連動切替弁
- 7 …水タンク

- * 1 1 …連動切換弁
- 1 2 …高圧ポンプ
- 1 4 …加圧熱水循環回路
- 2 2 …保圧弁
- 2 3 …気液分離器
- * 2 4 …ガス貯蔵タンク

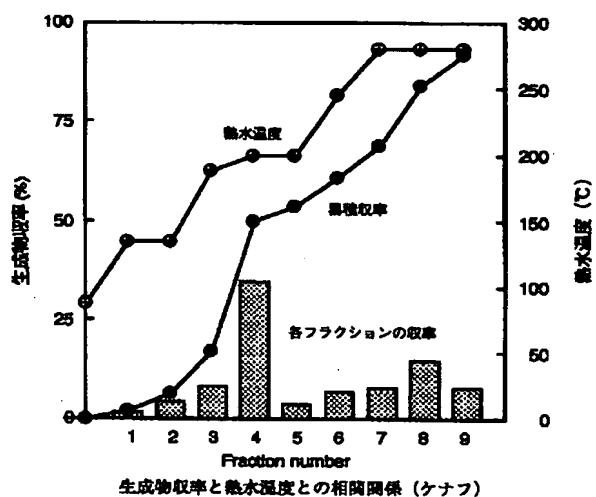
【図 1】



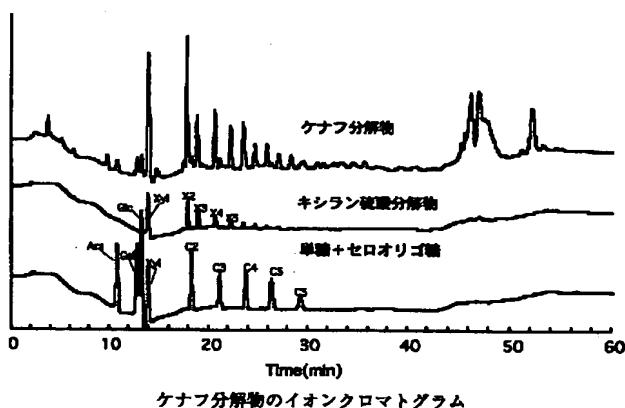
【図2】



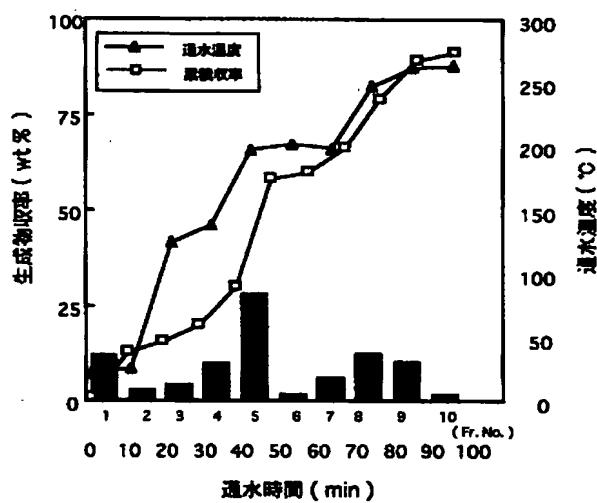
【図3】



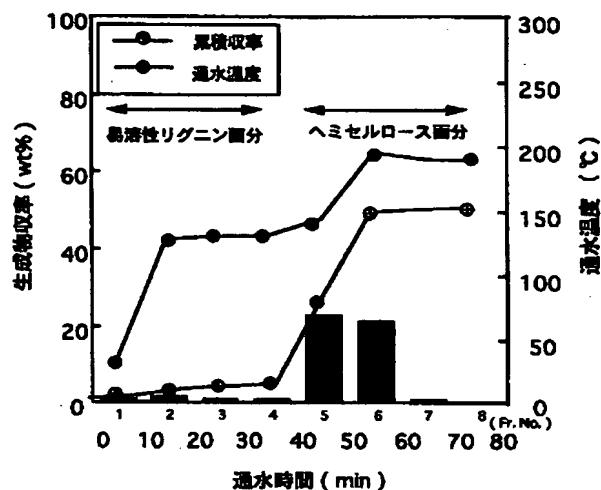
【図4】



【図5】

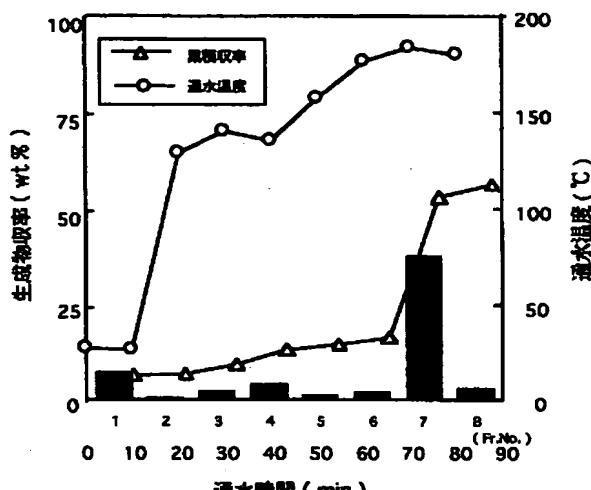


【図6】



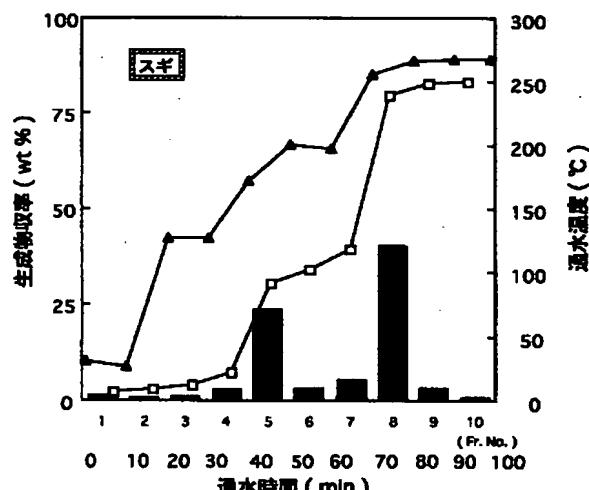
Fスマの生成物収率と通水温度の関係

【図7】



麦藁の生成物収率と通水温度の関係

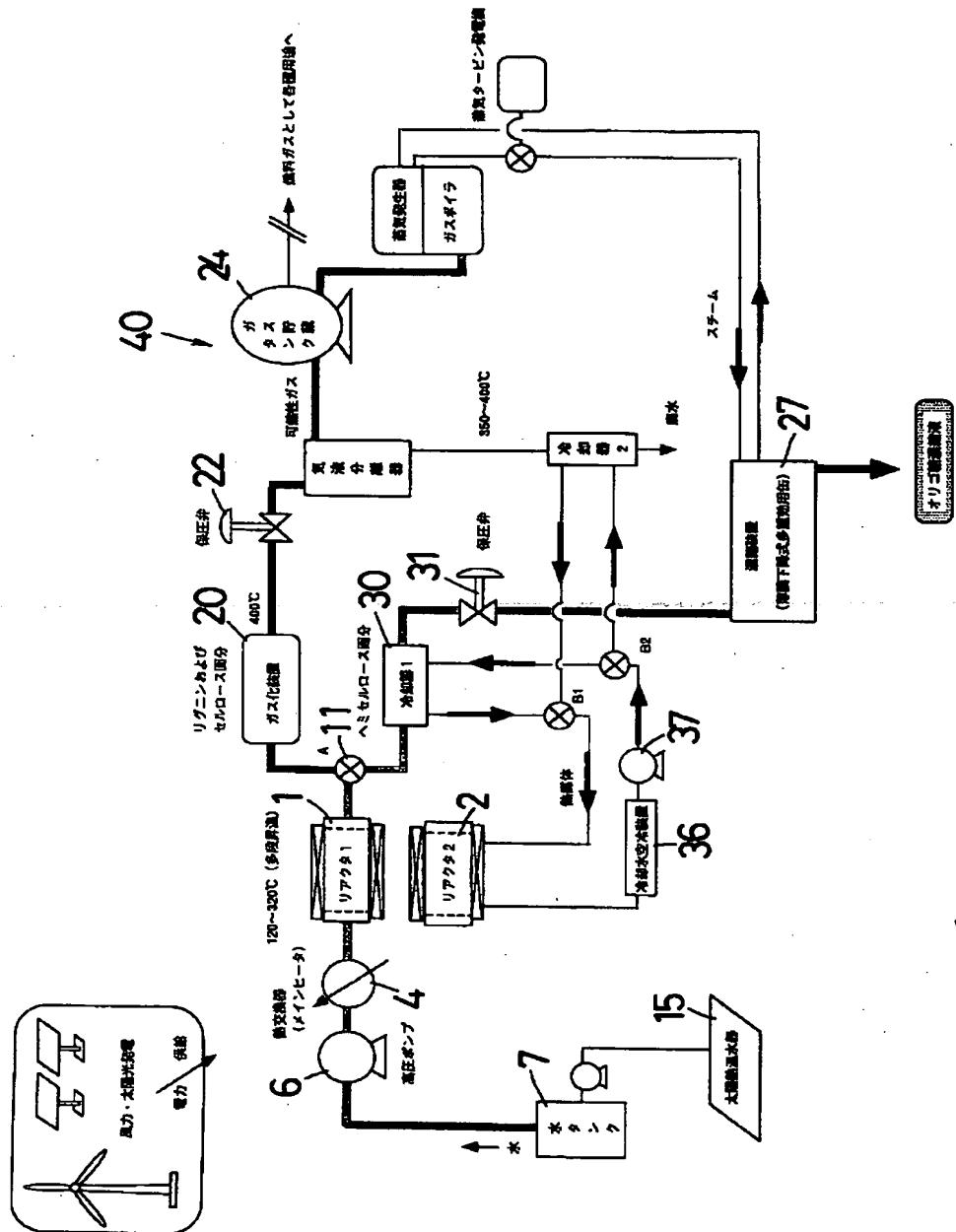
【図8】



スギの生成物収率と通水温度の関係

▲ : 透水温度, □ : 累積収率

【図9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

B O 1 J 3/02

3/03

C 1 Q L 3/06

313 K 13/00

識別記号

F 1

C 13 K 13/00

B 09 B 3/00

テーマコード (参考)

101

304Z

ZAB

303 H

101

C 19 L 3/00

A

F ターム(参考) 4D004 AA02 AA12 AA50 AC05 BA03
BA06 CA04 CA24 CA27 CA32
CB04 CB05 CB31 DA02 DA03
DA06 DA07